

スラグウールの複合的利用による新しい水処理技術の開発

研究代表者	早稲田大学理工学部	助教授	常田 聡
共同研究者	早稲田大学理工学部	教授	平田 彰
共同研究者	早稲田大学大学院理工学研究科	助手	青井議輝
共同研究者	早稲田大学理工学総合研究センター	研究員	林 浩志

1. はじめに

近年、産業の発展や生活水準の向上に伴い排出される環境汚染物質はますます多様化し、廃水処理技術の高度効率化が期待されている。特に重金属イオンの多くは生体への毒性が高く、また食物連鎖による生物濃縮が起こるため、重金属成分を含む廃水を排出する事業所ではこれを適正に処理しなければならない。例えば、カドミウム(Cd)については、1955年富山県神通川流域で起こったイタイタイ病の原因であることなどを教訓にして、回収技術の更なる高度化が求められており、環境基準値は $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ という非常に低い値が設定されている。

通常、廃水中の重金属イオンは化学的沈殿法により処理される¹⁾。化学沈殿処理は重金属濃度が比較的高い場合には問題がないが、重金属イオン濃度が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 未満の希薄な廃水(以後、「低濃度重金属汚染水」と呼ぶ)の場合は、鉄塩やアルミニウム塩などの無機系、あるいはポリマー等の有機系凝集剤が必要となり、余剰スラッジの生成や薬品による二次汚染が懸念される。一方、既存の低濃度重金属汚染水処理としては物理化学的手法、吸着、イオン交換、イオン浮選法などがあるが、排水組成、廃棄物の処分またはコストパフォーマンスを考えると適用できないケースもある。このように、低濃度重金属汚染水は処理困難な技術の一つであり、より簡便かつ環境負荷の低い、また経済的かつ高効率な処理法が求められている。

硫酸塩還元細菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)は嫌気条件で硫酸イオンを H_2S (HS^-)に還元する従属栄養細菌である²⁾。多くの重金属イオンが難溶性の硫化物を形成するため、SRBを利用した硫化沈殿法は経済的かつ環境負荷の低い重金属汚染水処理技術として1960年代より注目を集め、特に、酸性坑廃水処理を中心に多くの研究例がある³⁻⁵⁾。硫化沈殿法は、重金属イオンの濃度が高いと処理時間が長く(1~10日間)、また、電子供与体としての有機炭素源の供給量も膨大となる。さらに、処理水に残留した有機物や過剰に生成した H_2S の二次処理も必要となる。そのため、低濃度の重金属汚染水に対しての適用が望まれる。その一方で、硫化沈殿法においても重金属イオン濃度が非常に希薄な場合は、その生成沈殿はコロイド次元の微細粒子となってしまう、固液分離性が極端に悪くなることから、凝集沈殿処理が不可欠となる。

このような背景を受け、我々は、微粒子の表面科学的性質を利用した微粒子分離法に注

目した。特に，比表面積の大きいスラグ繊維を用いれば，希薄な硫化物沈殿を迅速に付着回収できる可能性が高い。スラグは金属精錬工程からの排出物であり，循環型社会の創生が期待されている現在，スラグの再資源化が注目されている。これまでも建材用途を中心にスラグの有効利用が試みられているが，さらなる高付加価値利用および新規用途開拓が強く望まれている。我々の既往研究において，スラグ繊維は微粒子捕捉担体として⁶⁻⁸⁾，また細菌付着担体として⁹⁾も機能することが明らかになっている。

本研究ではスラグ繊維をSRBの付着担体および金属硫化物微粒子の捕捉担体として複合的に用いた新しい希薄重金属汚染水処理法を提案し，その基本特性を評価した。まず，乳酸，蟻酸，酢酸，エタノール，メタノールの5つの炭素源の中からSRBの電子供与体として最適なものを選択するために， Cd^{2+} 単成分系の汚染水で検討を行った。つぎに，多成分の重金属イオンを含有した場合の基本的な処理特性を把握するため， Cd^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} ， Ni^{2+} ， Mn^{2+} を含む模擬汚染水を用いて連続処理実験を行った。そして，各重金属イオンの硫化物イオンに対する溶解度積の差を利用した選択的重金属除去の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 実験試料

SRBの付着担体および生成粒子の捕捉担体としてFerro-Nickelスラグ繊維を使用した。単一の繊維は直径が約3～8 μm ，長さ2～3mmであり，平滑な表面を有する (Fig.1(a))。このスラグ繊維 (以後，FSと呼ぶ) は SiO_2 ， MgO ， Al_2O_3 を主成分とする複合酸化物であり，鉛やヒ素などの有害な物質は含んでいない (Table 1)。また，ケイ酸塩を主体とするため化学的に安定であり，常温かつpH 4～10の範囲においてはFSからのイオンの溶出はほとんどないことが報告されている⁶⁾。

Table 1 Chemical composition of FS (XRF analysis)

Component	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Wt. %	52.9	22.2	18.6	1.13	1.66

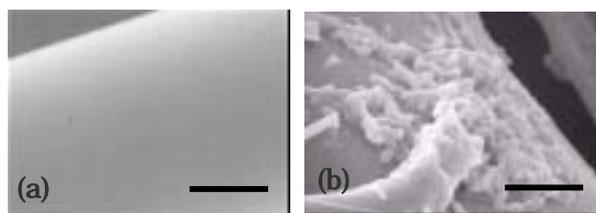


Fig. 1. SEM images of (a) FS, and (b) SRB-immobilized FS surface. Bar: 1 μm .

種汚泥として用いた SRB は、都市下水処理場の活性汚泥を SO_4^{2-} と乳酸ナトリウムを含む培地にて 100 日間馴養することによって得た。単成分系の実験においては、乳酸ナトリウムの代わりに蟻酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、エタノール、メタノールを含む培地にて 100 日間馴養することによって各実験系の種汚泥を得た。汚泥の性状は FeS 沈殿により黒色を呈しており、比較的分散性が高いものであった。FS への付着固定化は簡便な攪拌混合方式にて行った¹⁰⁾。1.0 l のビーカーに SRB 汚泥と所定量の FS を入れ、攪拌することで固定化を完了した。約 3 分の攪拌混合により FS が SRB 付着により黒色に変色し、また、光学密度測定から浮遊汚泥の約 90% 以上が FS に付着したことがわかった。SEM により FS 表面に桿状の菌体が付着保持されている様子が確認された (Fig.1(b))。

2.2 装置の運転条件

使用した実験装置の概略図を Fig.2 に示す。2 本のアクリル製カラム (直径 26mm) を直列に接続した上向流型固定床装置 (有効容積: 0.5l) を作製した。前段のカラム (長さ 200mm) を SRB 反応槽として利用し、後段のカラム (長さ 600mm) を金属硫化物粒子の回収槽として利用した。前段には SRB を付着固定化した FS を 15 g (充填率: 2%) 充填し、後段には水酸化アルミニウムで表面処理した FS を 60g 充填した。この表面処理は、生成する金属硫化物粒子が負のゼータ電位を持つことを踏まえ、硫化物の FS への付着性向上を図るために行った。

流入原水は Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} をそれぞれ $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ずつ含む模擬汚染水とし、これに乳酸ナトリウムを TOC 換算で $20 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、硫酸ナトリウム $320 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を添加した。単成分系の実験においては原水の重金属成分として Cd^{2+} のみを入れ、有機炭素源として乳酸以外に蟻酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、エタノール、メタノールをそれぞれ TOC 換算で $20 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加し、全部で 5 系列の実験を同時に行った。

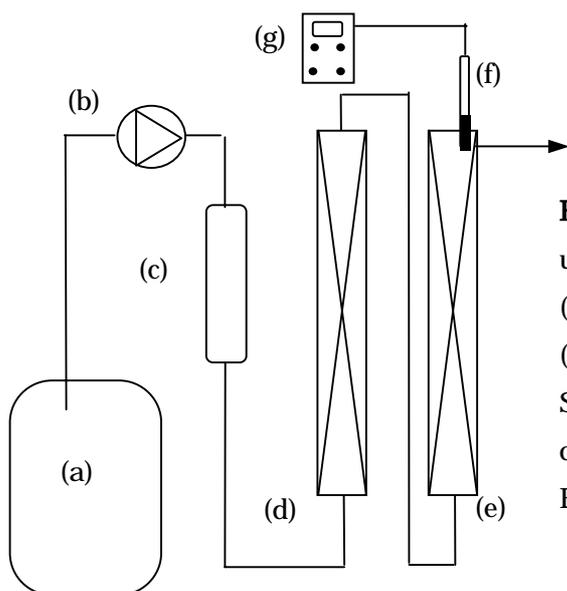


Fig. 2. Schematic illustration of the system used in the experiment; (a): Reservoir tank, (b): Peristaltic pump, (c): SS separator (small FS packed column), (d): SRB-immobilized column, (e): Particle collector column, (f): ORP electrode, (g): Electrode monitor.

定流量ポンプにて装置下部から原水を連続的に流入し(水理的滞留時間(HRT):2時間), 約80日間にわたり原水および処理水の水質を経日的に測定した。なお, 原水中のSS成分を除去するために, FSを充填した30mmのアクリルカラムをSRB反応槽の直前に設置にした。また, 装置の運転はすべて25~28℃に保たれた室内で行った。

2.3 水質測定

重金属イオン濃度の測定用サンプルを除き, 全ての水質測定用サンプルは分析前に孔径0.1 μ mのフィルターでろ過した。重金属イオン濃度は, サンプルを硝酸で酸処理した後にICP発光分光分析装置 (SPS4000, セイコーインスツルメンツ) により分析した。また, SO_4^{2-} 濃度は電気伝導度検出器付きのイオンクロマトグラフィー (Column: CS10, ダイオネクス) により, 全有機体炭素は全自動TOC計 (TOC-V, 島津製作所) により測定した。処理水のpH測定は処理水をサンプリングした直後にpHメータ (IM-55 G, Toa-Dkk) により測定した。酸化還元電位 (ORP) は液が大気に触れると鋭敏に変化するため, 粒子回収槽の出口にPt電極 (pH/Ion meter F-23, 堀場製作所) を直接設置して測定した。粒子回収槽高さ方向の金属硫化物の分布は蛍光X線分析装置 (XRF: RIX-2100, 理学電気工業) によって測定した。

3. 結果および考察

3.1 炭素源についての評価

Fig.3に異なる炭素源を利用した Cd^{2+} 除去連続実験の結果を, Fig.4に各炭素源による20~80日目の Cd^{2+} 除去率の平均値を示す。酢酸およびメタノールについては実験開始直後から Cd^{2+} 除去率が低下し, その後回復することはなかった (Fig.3)。これに対して, 乳酸, エタノールおよび蟻酸については実験開始二週間以内で除去率99%を越えるようになった。20~80日目の Cd^{2+} 除去率の平均値は乳酸99.8%, エタノール99.8%, 蟻酸99.9%, 酢酸5.3%, メタノール12.1%であった (Fig.4)。本実験結果から, 安定期での Cd^{2+} 除去率の平均値は乳酸, エタノール, 蟻酸ともにほぼ100%に近い値であり, いずれもSRB-FSに利用可能な炭素源であることが示された。特に, 乳酸を使用した場合は, 実験初期から極めて安定して高い除去率を示していた (Fig.3) ことから, 乳酸が本法に最適な炭素源であると考え, 次の多成分系の実験に使用した。

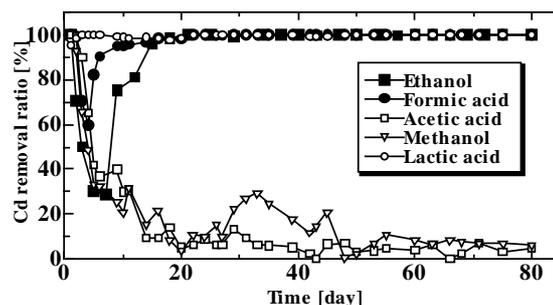


Fig. 3 Time course of cadmium removal ratio using different organic carbon.

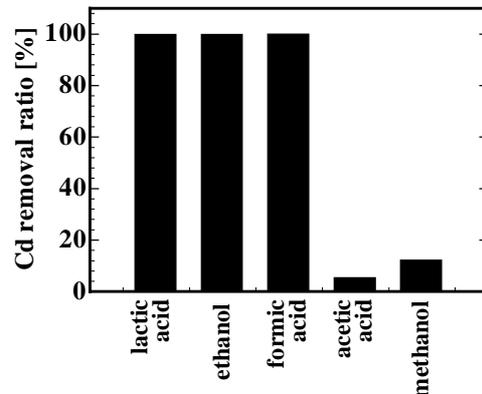


Fig. 4. The average cadmium removal ratio using different organic carbon (20~80day).

3.2 多成分系処理実験における水質結果

多成分系の実験結果として、Fig.5 (a) – (e) に各重金属イオンの濃度変化を示す。各重金属イオンの入口濃度は平均して約 $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。

Cdについては運転開始時より安定した処理が行われた。このときの除去率は99.8%以上であり、出口のCd濃度は排水基準値である $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を下回った。Znについても運転開始時より安定なZn除去が行われ、95%以上の除去率を維持した。同様の傾向はNiについても見られ、運転開始時より96%以上が除去された。Cuについても出口濃度は $0.05\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下まで下がっており、全運転期間を通してほぼ完全に除去された。

一方、Mnについては、運転期間中にほとんど除去されず出口濃度は原水とほぼ同じ約 $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のままで推移した。これは他の重金属に比べてMnの硫化物の溶解度積が大きいことによるものと考えられる。

以上より、各重金属はそれぞれ特徴的な除去特性を示しており、安定してほぼ全て除去されるもの(Cu, Ni, Zn, Cd)、ほとんど除去されないもの(Mn)に分類できることがわかった。

つぎに、pHおよびORP, TOC濃度, SO_4^{2-} 濃度の経日変化をFig. 6 (a) – (c)にそれぞれ示す。

Fig. 6 (a)のグラフを見ると、出口のpHは約7.7であり、原水(pH 7.8)とほとんど差がないことがわかる。硫酸還元反応はプロトン消費反応であるためpHが上昇するが、本実験系ではSRB反応量が微量のため、原水と処理水のあいだでpH変化はほとんどなかったと考えられる。よって、コスト面で問題となるpH調整は必要なかった。一方、ORPは運転開始4日目以降、 $-400\sim-300\text{mV}$ (vs. Ag/AgCl)の強い還元状態が安定して維持されていた。

Fig. 6 (b)のグラフは、原水および処理水TOC濃度の経日変化を示している。定常状態において $15\sim 20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度のTOC消費が見られた。

Fig. 6 (c)のグラフは、原水および処理水の SO_4^{2-} 濃度の経日変化を示している。原水の SO_4^{2-}

濃度は平均して $270 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、処理水の濃度はそれより若干低い値であった。原水と処理水の濃度差は平均して $5 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

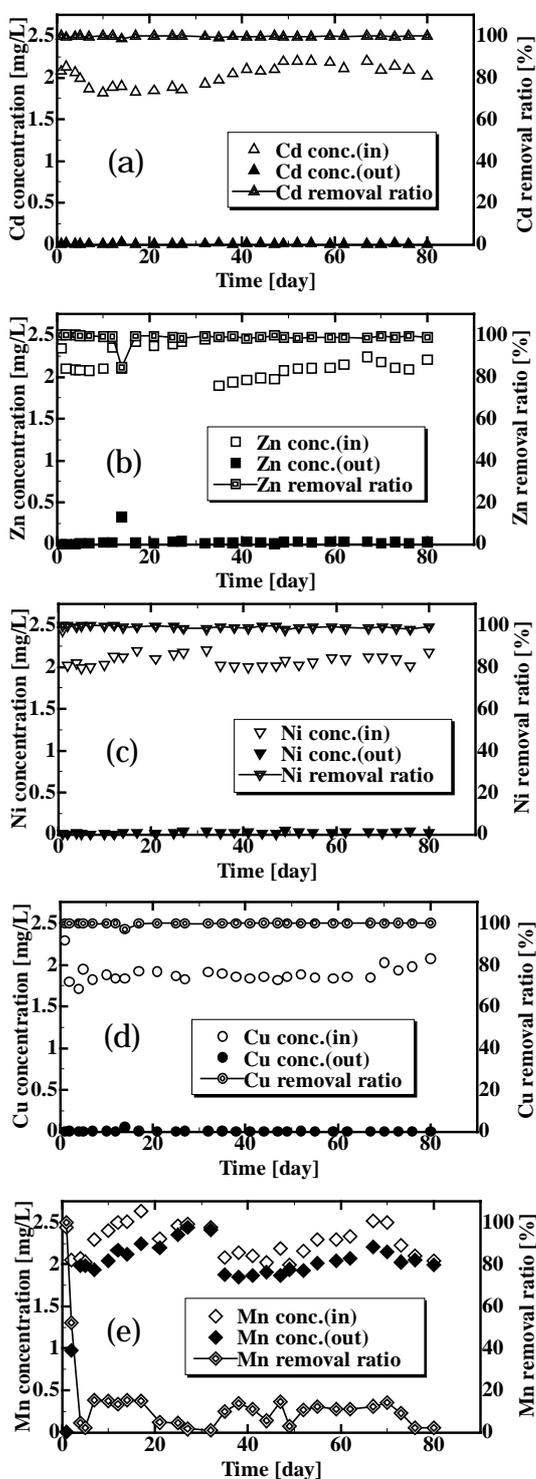


Fig. 5. Time courses of heavy metal concentrations and removal percentages; (a): cadmium, (b): zinc, (c): nickel, (d): copper, and (e): manganese.

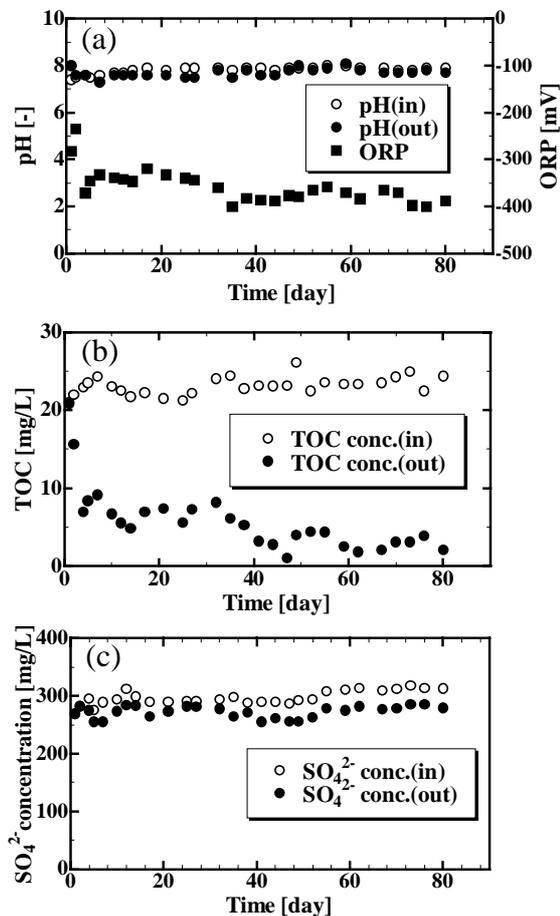


Fig. 6. Time courses of water quality; (a): pH and ORP, (b): TOC concentration, (c): SO₄²⁻ concentration.

運転日数が経過するにつれ、粒子回収槽には金属硫化物の蓄積が見られ、淡青色のFS充填層が徐々に黒色に変色する様子が確認された。また、SEM観察によりFS表面には初期粒子径で100nm、またはその凝集体（ $< 2\mu\text{m}$ ）が付着していた（Fig. 7）。

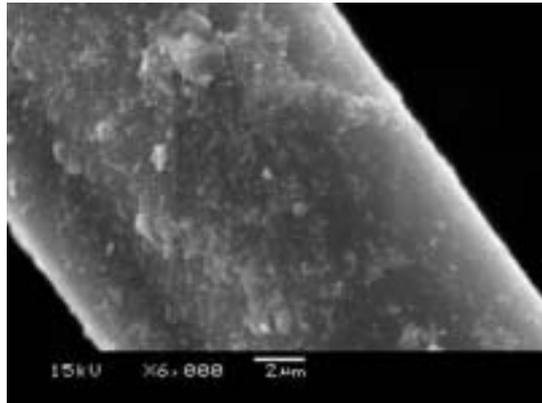


Fig. 7. SEM images of FS surface after 35-days-operation.

一方、処理水の全硫化物濃度については全運転期間中 $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下に抑えられており（データ省略）、15日目以降は検出されなかった。また、処理水には浮遊物質はほとんどなく非常に清澄な処理水が得られており、処理水を $0.1\mu\text{m}$ のフィルターでろ過した場合と重金属濃度はほとんど変わらなかった。さらに、余剰 H_2S やTOCも極微量であるため、処理水を高次処理する必要はないことが示された。なお、SRB反応槽（前段カラム）にも硫化物粒子の付着が見られたが、これによる実験のトラブルはほとんどなく、80日間安定に運転できた。

3.3 重金属イオン回収部位の解析

多成分系の重金属汚染水に対する本システムの除去特性をより明らかにするために、粒子回収槽の高さ方向における各重金属の分布をXRFによって測定した。Table 2は30日目、Table 3は60日目の結果である。ブランクデータとして、リアクター投入前のスラグウールの測定も行った。30日目についてはすべての高さ（5cm、15cm、25cm）においてCuおよびCdは検出されなかった（Table 2）。これは、生物反応槽において金属硫化物粒子が回収されてしまったためと考えられる。これに対し、60日目については、最下部である5cmにおいてCuおよびCdともに検出されている（Table 3）。さらに、良好に処理されているNi、Znに関してもブランクのFSに比べ、割合が増えている。なお、ほとんど回収されていないMnについては高さ方向の値についても横ばいであった。

Table 2 Analysis of particle collector column by XRF (30day)

	Blank	5cm	15cm	25cm
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
Si	97.463	97.049	97.198	97.195
Mn	2.411	2.546	2.655	2.650
Ni	0.069	0.124	0.090	0.099
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.057	0.281	0.058	0.057
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000

Table 3 Analysis of particle collector column by XRF (60day)

	Blank	5cm	15cm	25cm
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
Si	97.463	95.593	96.602	97.069
Mn	2.411	1.698	2.855	2.745
Ni	0.069	0.078	0.106	0.086
Cu	0.000	1.741	0.000	0.000
Zn	0.057	0.591	0.232	0.100
Cd	0.000	0.299	0.206	0.000

SRBによって生成する硫化物イオン (S^{2-}) と重金属イオン (M^{2+}) は難溶性塩 (MS) を形成するが、金属種によってその溶解度積が異なるため沈殿生成にも順位が生じる。Table 4 に硫化物沈殿の溶解度積を示す。XRFの結果は、溶解度積の小さい順に金属硫化物を形成していくことを示唆している。この現象を利用すれば多成分系の重金属汚染水から重金属イオンを選択的に回収することも実現可能であると思われる。

Table 4 Solubility product constant of each metal sulfide

Metal sulfide	Ksp [$\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$]
CuS	$10^{-35.2}$
CdS	$10^{-27.8}$
ZnS	$10^{-21.4}$
NiS	$10^{-20.7}$
MnS	$10^{-12.6}$

水中に希薄な濃度で含まれる重金属イオンが金属硫化物という形態でFSに高密度に濃縮されることから、本システムはSRBの生物反応を利用して重金属イオンを硫化鉱床に変換するプロセスであるとも言える。最終的にFSと金属硫化物が残ることになるが、これを山元還元すればメタルは有効利用し、スラグを再使用するという、廃棄物を出さない循環システムも期待される。

4. まとめ

スラグ繊維をSRBの付着担体および金属硫化物微粒子の捕捉担体として複合的に用いた新しい希薄重金属汚染水処理法を提案し、その基本特性を評価したところ、以下のような結果を得た。

本法では、SRBの炭素源として乳酸・エタノール・蟻酸の利用が可能であり、特に乳酸を利用した場合、99.5%以上のCd除去率が安定して得られることが示された。

80日間にわたる重金属複合成成分系の連続実験において、Cu, Cd, Zn, Niについて排水基準値以下の良好な処理を達成した。しかしながら、Mnは除去できなかった。

XRFによる分析結果から、硫化物イオンとの溶解度積が小さい重金属イオンが先んじてスラグ繊維に付着したことが示され、この現象を利用すれば重金属イオンの選択的回収も可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) Casey, T. J. (1997) Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering, pp.119-127, John Wiley and Sons, New York.
- 2) Barton, L. L. (1995) Sulfate-Reducing Bacteria, Plenum Press, New York.
- 3) Christensen, B., Laake, M. and Lien, T. (1996) Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment, *Water Res.*, **30**, 1617-1624.
- 4) Steed, V. S., Suidan M. T. and Gupta, M. (2000) Development of a sulfate-reducing biological process to remove heavy metals from acid mine drainage, *Water Environ. Res.*, **72**, 530-535.
- 5) Pol, L. W. H., Lens, P. N. L., Weijma, J. and Stams, A. J. M. (2001) New developments in reactor and process technology for sulfate reduction, *Water Sci. Technol.*, **44**, 67-76
- 6) Ibañez, J. P., Umetsu, Y. and Sasaki, H. (1998) Removal of pollutant ultrafine particles from low concentrated suspensions using a solid waste, *Hydrometallurgy*, **47**, 353- 369.
- 7) 林浩志, 佐々木弘 (1999) スラグウールによる超微粒シリカの分離, *資源と素材*, **115**, 17-23.
- 8) Ito, H., Hayashi H. and Sasaki H. (2002) Rapid separation of oil particles from low-concentrated O/W emulsions in the presence of anionic surfactants using fibrous slag, *J. Colloid Interface Sci.*,

252, 214-221.

- 9) Hayashi, H., Nihei, T., Ono, M., Tsuneda, S., Hirata, A. and Sasaki, H. (2001) Rapid recovery of bacterial cells from stable dispersion by heterocoagulation to fibrous collector, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, 109-115.
- 10) Hayashi, H., Ono, M., Tsuneda, S. and Hirata, A. (2002) Three-dimensional immobilization of bacterial cells with fibrous network and its application for a high-rate fixed-bed nitrifying bioreactor, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **35**, 68-75.
- 11) 日本分析化学会編 (2001) 分析化学便覧改訂五版, 丸善, pp.665-666.